

CORRESPONDS TO JP52-32988

POOR QUALITY

PATENT SPECIFICATION

(11) 1 516 257

21 (21) Application No. 35965/76 (22) Filed 31 Aug. 1976
 25 (31) Convention Application No. 611094
 29 (32) Filed 8 Sept. 1975 in
 33 (33) United States of America (US)
 51 (44) Complete Specification published 28 June 1978
 51 (51) INT CL² B01J 31/38 C08F 10/00
 1 (52) Index at acceptance
 B1E 360 36Y 370 37Y 491 49Y 567 570 652 666 754 75Y
 C3P 404 416 440 452 474 486 574 576 HS



(54) PROCESS FOR PREPARING TITANIUM TRICHLORIDE CATALYST COMPONENT

5 (71) We, STAUFFER CHEMICAL COMPANY, a corporation organised under the laws of the State of Delaware, United States of America, of Westport, Connecticut 06880, United States of America, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

10 This invention relates to a process for preparing a titanium trichloride catalyst component.

15 In the past, a number of prior art patents have suggested ball milling or grinding titanium trichloride materials in order to form a polymerization catalyst. In a number of patents, either no temperature range for this operation is given or ball milling at room temperature is suggested. Examples of prior art patents which suggest the use of such an operation are U.S. Patent Nos. 3,032,510; 3,046,266; 3,130,003; and 3,814,743.

20 In addition to the foregoing references, which are of merely general interest to the present invention, certain prior art patents have appeared which contain suggestions for ball milling titanium trichloride materials at temperatures greater than room temperature.

25 In U.S. Patent No. 3,639,375 it is suggested that a temperature range from 20 to 70°C. be used when a titanium trichloride complex that has been modified with at least one electron donor molecule is ground. Another reference which contains a similar teaching is Belgian Patent No. 807,714 which discloses a grinding temperature of from 0 to 50°C. when a titanium trichloride complex and a nitrogen or phosphorus atom-containing modifier are ground. One additional reference is U.S. Patent No. 3,701,763 which teaches grinding at from -20 to +100°C. The present invention differs from these prior art processes since, according to the present invention, the grinding is carried out in the absence of any modifier for the said titanium trichloride material.

30 The present invention is, however, U.S. Patent No. 3,461,083, which utilizes a grinding temperature of from 100 to 125°C. and a certain class of metallorganic compounds in the ball milling of titanium trichloride materials and which specifically states that grinding of titanium trichloride alone at temperatures higher than 40°C. results in a lowering of the catalytic activity of the final catalyst. Furthermore, U.S. Patent No. 3,688,992 teaches that it is essential to ball mill the TiCl₃ material below 80°C., for example, at from 20 to 60°C., but states nothing about activity changes if the grinding temperature is from 45 to 70°C. as compared to ball milling at room temperature.

35 It has also unexpectedly been found that a titanium trichloride complex that is formed by reducing titanium tetrachloride using metallic aluminium may be ground at a temperature of from 45 to 70°C. to yield a catalyst component which, when combined with conventionally used organo-aluminium compounds, gives an activity which is superior to that shown when the grinding is carried out at room temperature. It is also possible to activate a catalyst component more quickly by using the present invention than is possible if the catalyst component is ground at room temperature.

40 The titanium trichloride material which is to be ground in the process according to the present invention is well known to persons skilled in the art of olefin polymerization. It is obtained by reduction of TiCl₄ using metallic aluminium and is a complex compound of titanium (III) chloride and aluminium having the formula: 3TiCl₃.AlCl₃. A suitable material of this type is "TiCl₃A" from Stauffer Chemical Company, Specialty Chemical Division, Westport, Connecticut, U.S.A.

45 The grinding of the above-identified titanium (III) trichloride complex is carried out in conventional milling apparatus in the absence of modifiers in an inert atmosphere, such as nitrogen or argon, which is free of oxygen, at a temperature of from 45 to 70°C., preferably from 50 to 60°C., for a period of time which is effective in reducing the catalyst

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

2508
特許公報
20000
1975年9月5日出版
14,000(3) (登記番号)
優先権主
特許出願
第631,094号
1975年9月5日出願

昭和51年9月5日

特許庁長官 片山 岩 部 威

1. 発明の名称 細繊成分及びその製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の意

3. 発明者

住 所 米國、コネチカット 06906、スチムフォード、
ヘイブ アベニュー 353

氏 名 グレゴリー ジュラジモス アン/マーティス

4. 特許出願人

住 所 米國、コネチカット 06906、
ウエストポート(登記の登録なし)

氏 名 メトロア・タミカム・カンパニー

5. 代理人

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目5番6号
電 箱 (469) 2337

氏 名 (6860) 介護士 谷山祥三 (ほか1名)

6. 送付書類の目録

(1) 第一類 1回 (2) 第二類 1回 (3) 第三類 1回
(4) 第四類 1回
(5) 後発送延滞書 1通 及び証文

方 式

51 033522

明細書

1. 発明の名称

細繊成分及びその製法。

2. 特許請求の範囲

- 1) 四塩化チタンを金属アルミニウムを用いて還元して得た三塩化チタンを粉砕して触媒成分を製造し、これを有機アルミニウム化合物と混合して、アルファ-オレフィン類の重合に用いする触媒を製造する方法において、触媒活性の強い、粉砕した触媒を生成するのに充分な時間、4.5°乃至7.0°の温度で該三塩化チタンを粉砕することを特徴とする方法。
- 2) 該温度が5.0°乃至6.0°である特許請求範囲第1項記載の方法。
- 3) 粉砕時間が5乃至9.0時間である特許請求範囲第1項記載の方法。
- 4) 粉砕時間が5時間乃至2.4時間である特許請求範囲第1項記載の方法。

⑨ 日本国特許序

公開特許公報

⑩ 特開昭 52-32988

⑪ 公開日 昭52(1977)3.12

⑫ 特願昭 51-93522

⑬ 出願日 昭51(1976)8. ✓

審査請求 未請求 (全5頁)

府内整理番号

7342 45

7342 45

7229 4A

⑭ 日本分類

26(3) 1/1
26(3) A272.1/2
1309421.1

⑮ Int.CI:

C08F 10/00
C08F 4/86

5) 三塩化チタンのための変性剤を用いずに粉砕をとこなう特許請求範囲第1項記載の方法。

6) 該温度が5.0°乃至6.0°であり、粉砕時間が5時間乃至9.0時間である特許請求範囲第1項記載の方法。

7) 四塩化チタンを金属アルミニウムを用いて還元して得た三塩化チタンを粉砕して触媒成分を製造し、これを有機アルミニウム化合物と混合して、アルファ-オレフィン類の重合に用いする触媒を製造する方法において、触媒活性の強い、粉砕した触媒を生成するのに充分な時間、4.5°乃至7.0°の温度で該三塩化チタンを粉砕する方法により生成した生成物。

8) 該温度を5.0°乃至6.0°とし、粉砕時間を5時間乃至9.0時間とする方法により生成した特許請求範囲第7項記載の生成物。

9) 触媒活性が、触媒/グラムあたり生成物の1.3-0.9乃至1.7-5.0グラムである特許請求範囲第7項に記載の生成物。

10) (4) 有機アルミニウム化合物と、

併四塩化チタンを金属アルミニウムを用いて還元して得た三塩化チタンを粉碎して触媒成分を製造し、これを有機アルミニウム化合物と混合して、アルファーオレフイン類の混合に用いられる触媒を製造する方法において、触媒活性の強い、粉碎した触媒を生成するのに充分な時間、4.5°乃至7.0°の温度で該三塩化チタンを粉碎する方法により生成した生成物。

からなるアルファーオレフイン類混合用の触媒。

2. 発明の詳細を説明

本発明は、アルファーオレフイン類の混合に用いるに適した三塩化チタン触媒成分及びその製法に関する。

従来、混合触媒を製造するために三塩化チタン原料をボールミル、又はその他で粉碎する方法が多数の特許に示されて来た。かかる方法に関する特許の例をあげると、イー・トーンピスト等の米国特許3,032,510号、シーザー・ペニング等の米国特許3,046,266号、イー・トーンタピスト等の米国特許3,130,003号、及び両者の米国特許3,614,743号がある。

本発明に一般的な関連がある上記の文献の他、室温より高溫で三塩化チタンをボールミルで粉碎することを示した特許もある。

スタイガ等の米国特許3,632,575号に、少なくとも1種の電子供与体分子で変性した三塩化チタン・コンプレックスを粉碎する場合に3.0°乃至7.0°の温度範囲を用いることが述べられている。同様の技術については、ベルギー特許

8,027,14に三塩化チタン・コンプレックスと酸素又は換原子を含む変性剤を粉碎する場合、0°乃至5.0°の温度で粉碎する方法が記載されている。さらに、米国特許3,703,763号に、-2.0°乃至+1.0°の温度で粉碎する方法が記載されている。本発明が上述の方法と異なる点は、該三塩化チタン原料に対する変性剤を用いずに、粉碎をおこなう点にある。しかし本発明に対してさらに近い参考文献として、ルシアニー等の米国特許3,441,083号がある。該特許は、粉碎温度を1.0°乃至1.2.5°とし、ある種の金属有機化合物を用いて、三塩化チタンをボールミルで粉碎する方法であるが、4.0°以上の高溫で、三塩化チタンのみを粉碎すると得られる触媒の触媒活性を高めることができると特に記載されている。最後に、エーシヤリス等の米国特許3,658,292号には、TiCl₄原料を3.0°以下例えば2.0°乃至6.0°の温度でボールミルで粉碎することが必須であるとしているが、約4.5°乃至7.0°の粉碎温度で行なつた場合、室温でボールミルで粉

碎をおこなつた場合と比較して触媒活性の変化がおこなつたと記載している。

三塩化チタンを金属アルミニウムで還元して生成した三塩化チタンコンプレックスを約4.5°乃至約7.0°の温度で粉碎して触媒組成物を生成し、これを従来から用いられてきた有機アルミニウム化合物と混合せしめると、室温で粉碎をおこなつたものと比較して、はるかにすぐれた触媒活性を有する触媒組成物を製造できることを見出した。これはまつたく予期しえるものであつた。

本発明の方法によれば、触媒成分を室温で粉碎するよりも更に短時間で該成分を活性化することができる。

本発明の方法により粉碎される三塩化チタン原料は、オレフイン類の技術者には公知のものである。該原料はTiCl₄を金属アルミニウムで還元して得られ、3 TiCl₄ + Al₂O₃の一般式で示されるチタン(IV)とアルミニウムとのコンプレックスである。この種の適当な原料は、コネチカット州ウェストポートのストーフラー・ケミカル社の化

学薬品部から販売されている $TiCl_3 \cdot Al$ である。

上述の三塩化チタン・コンプレックスの粉碎は、炭素、又はアルゴンのごとき酸素を含有しない不活性雰囲気中で希釈剤を使用せず、ミル装置で、約 $4\sim 5^{\circ}\text{C}$ 乃至 $7\sim 8^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは約 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$ 乃至 $6\sim 8^{\circ}\text{C}$ の温度でおこない、触媒成分を粉末状態とし、触媒の活性を強化するに充分な時間をとる。ボールミル、振動ミル、インパクト・ミルのごとき粉碎装置が用いられる。本発明に適した装置の一つとして、エー・キャリスの米国特許 3,688,992 号に記載のものがあげられる。使用する装置により必要があれば、赤外線照射等の方法によつて外部から加熱することができる。本発明の生成物を含有する触媒の活性は、触媒 1 g、あたり重合生成物の約 13.0 g 乃至 17.5 g、通常 14.0 g 乃至 16.0 g である。

必要とされる粉碎の時間は、使用するボールミル装置の型により異なる。工場用ボールミル、及びある種の工場生産用ミルを用いて粉碎する場合、約 2~4 時間乃至 9~10 時間を要するが、米国特許

3,688,992 号に示したごとき特別な型の装置の場合には約 5 時間乃至 2~4 時間、好ましくは約 7 時間乃至 10 時間の粉碎でよい。さらに強い粉碎をおこなう装置であれば、粉碎時間はさらに短かくてもよい。

温度の測定の場合、ミルの内部の実際温度を直接に測定するか、又は以前の実験実績からの外挿法によつて測定する事が重要である。通常、いづれのミルにおいても、装置の外部の温度はミル操作の摩擦効果により生ずる実際温度よりやゝ低いものである。例えば、室温におけるミルの場合、ミル内部の実際温度は $3\sim 5^{\circ}\text{C}$ である。ボールミルを例とすれば、温度こう配はミルの配置状態、ボールミルの回転速度、ボールミル対粉碎原料の重量比等の要因により影響をうける。回転速度が高い場合は、ミルの内壁の温度が高くなる。温度が約 $7\sim 8^{\circ}\text{C}$ を超えないようにしなければならない。約 $7\sim 8^{\circ}\text{C}$ を超えると、触媒成分が凝聚し、生成した触媒が不活性化する。

本発明の方法により生成した生成物を、従来用

いられている有機アルミニウム化合物と混合し、従来知られている反応条件によるアルファ-オレフインの重合に用いる。

適当なアルミニウム化合物は、従来から用いられてきたトリメチル アルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチル アルミニウム、トリイソブチル アルミニウム、メチル アルミニウム セスキクロライド、エチルアルミニウム セスキクロライド、ジエチル アルミニウム クロライド、エチルアルミニウム ジクロライド、ジブチル アルミニウム クロライド、ジエチル アルミニウム セスキプロモトイド等のアルミニウムのアルキル化合物類である。トリエチル アルミニウム、エチル アルミニウム セスキクロライド及びジエチル アルミニウム クロライドの如き、エチル アルミニウム化合物は特に好ましい有機アルミニウム化合物である。

上述のごとく生成した触媒は、プロピレン重合体類、プロピレンとエチレンの共重合体類、エチレン重合体類、及びブタン-1、3-メチル ブ

タン-1、4-メチル-ペンタン-1 の重合体類等炭素数 2 乃至 6 のアルファ-オレフイン類の重合体類の製造に用いるのに適している。かゝるモノマー類の場合には、通常約 $1\sim 9^{\circ}\text{C}$ 乃至 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ の温度で約 0.5 乃至 1.0 の気圧でおこなう。

通常、アルファ-オレフイン ソノマー 1 モルあたり約 0.01 乃至 0.02 ミリモルの上記コンプレックスを用いる。有機アルミニウム化合物に対する上記コンプレックスのモル比は約 1:0.5 乃至 1:2.0 である。

次の実施例は本発明の好ましい触媒を示すものである。

実施例 1：

本実施例は粉碎し、アルミニウムを用いて還元した三塩化チタン触媒成分の一級的製法を示す。三塩化アルミニウムで還元化チタンを還元して得た三塩化チタン 5.0 g を内径 1.1 cm、長さ 1.5 cm のステンレス製ミル（密閉し、酸素を送つて乾燥した容器）中に投入した。該三塩化チタンは、一般式 $TiCl_3 \cdot AlCl_3$ (コネチカット州 ウエスト

ポート、ストーフラー ケミカル化学薬品部販売の $TiCl_3$ の共結晶化製品である。該ミルに 1 cm³ の触媒化したステンレスギール 8 フラッタを入れ、ミルを気密に密封した。ミルを 110 rpm で実施例 3 に示す温度で回転数を変えて回転した。ミルの内側の油槽に入れた 熱電対、温度調整器、及び 温度記録計のシステムによって 该温度を維持した。赤外線照射により外部から熱を加えた。粉碎が終つた時、触媒成分を乾燥容器のジャーの中に移し、実施例 2 に示す方法でその触媒活性とイソタクチック指数を調べた。

実施例 2 :

本実施例は、実施例 1 に示した触媒成分を用いて生成した重合体の触媒活性と、イソタクチック指数を決定するためのものである。60.0 rpm にセットした攪拌機をそなえた 3.8 l の三重壁オートクレーブ中に乾燥ヘブタン 1 l を投入した。実施例 1 によつて製造した $TiCl_3$ 触媒約 0.5 g を塩素ガス気下にヘブタン中に懸濁し、2.0 g のジエチル アルミニウム クロライドのヘブタン溶

液 0.5 ml を添加した。さらに乾燥ヘブタン 1 l をオートクレーブ中に入れて、オートクレーブを密封した。温度を 7.0°C に上昇せしめ、オートクレーブを排気し、水素ガス (0.224 l/min) を加えた。セレキュラー シーブ樹脂 (サイメックス) を通過せしめ、樹脂含有物のカラムを通過せしめて微量の酸素を除去して精製したプロピレンを導入した。4 時間以内に重合がおこなわれた。この工程の後、プロパンノール / 水の混合物を添加して触媒を不活性化し、重合体生成物を通過し、1 夜かけて 7.0°C で乾燥し秤量した。ヘブタンを用い、ソフク・スレント装置中で乾燥重合体約 1.0 g を 5 時間かけて抽出した。重合体の抽出されない部分のペーセントを 0.1% として示した。溶剤の蒸発による過濾中の残留物から生成した溶解性又はアタクチック ポリマーの量を求めた。触媒活性は、 $TiCl_3$ 含有触媒組成物 1 グラムあたりの乾燥した固体重合体 (該反応から得られた) の重量 (g) によつて決定した。

イソタクチック指数 (I) は次の式によつて決

定した。

$$I = \frac{G_1 - G_2}{G_1 + G_2} \times 100$$

生成した全ポリマー

生成した全重合体は上記の不溶性 (イソタクチック) 及び溶解性 (アタクチック) ポリマー部分を含有する。

実施例 3 :

下記の表は、実施例 1 の方法で製造し、実施例 2 の方法でテストした各種触媒成分の触媒活性及びイソタクチック指数を示すものである。粉碎をおこなう際の温度と時間を変えた。

温度 (°C)	粉碎時間 (時)	触媒活性	イソタクチック指数
室温*	24	460	85.2
8	48	619	82.6
8	72	1070	86.2
8	96	1070	86.2
5.0°C	24	780~830	84.5~85.0
5.0°C	48	1400~1550	86~89
5.0°C	72	1400~1550	86~89
5.0°C	96	1260~1340	88.6~89.5

ミルモル中の実際温度は約 3.5°C であつた。

7.0°C ~ 10.0°C で約 4.0 時間、或はそれ以上モルターリングを行なうと活性は低下し約 8.5°C ~ 9.5°C となつた。

上記のデータは本発明を用いて得た三塩化テタン触媒成分を含有する触媒の活性が増加することを示したものである。

代理人弁理士

谷山祥三 (ほか 1 名)

特開昭52-32988 (6)

7. 前記以外の代理人

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目5番6号
電 話 (669) 2357

氏 名 (7277)弁理士 山 本 錠 三

